## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-304090

(43) Date of publication of application: 24.10.2003

(51)Int.Cl.

H05K 9/00

(21)Application number : 2002-109090

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing:

11.04.2002

(72)Inventor: KUWABARA HAJIME

YAMANE HISANORI

# (54) ELECTROMAGNETIC WAVE SHIELDING MATERIAL AND ITS MANUFACTURING METHOD (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a large electromagnetic wave shielding material exhibiting excellent electromagnetic wave shielding performance and visibility with high productivity by a printing method.

SOLUTION: A mesh pattern of resin composition having an average line width of 50 µm or less is formed on a transparent base material by gravure printing method, and a metal layer is provided on that pattern thus producing a transparent electromagnetic wave shielding material imparted with conductivity. High conductivity can be ensured by applying electroless metal plating at the time of forming the metal layer. Thickness of the metal layer can be increased quickly by forming an extra metal layer through electroplating on the metal layer formed by electroless plating. When the metal layer is provided by electroless metal plating, the resin composition being patterned preferably contains a component adsorbing a catalytic metal for electroless metal plating or a catalytic metal becoming the substrate of electroless meta plating. A method for manufacturing the electromagnetic wave shielding material is also provided.

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

#### **CLAIMS**

[Claim(s)]

[Claim 1] Average line breadth of 50 micrometers which consists of a resin constituent with gravure on a transparence base material Transparence electromagnetic wave shielding material characterized by forming the following reticulated patterns, preparing a metal layer on this pattern, and giving conductivity.

[Claim 2] The electromagnetic wave shielding material according to claim 1 with which the metal layer is formed of non-electrolyzed metal plating on the reticulated pattern which consists of a resin constituent.

[Claim 3] The electromagnetic wave shielding material according to claim 1 with which the metal layer by

[Claim 3] The electromagnetic wave shielding material according to claim 1 with which the metal layer by non-electrolyzed metal plating is formed on the reticulated pattern which consists of a resin constituent, and the metal layer of the addition by electroplating is further formed on it.

[Claim 4] The electromagnetic wave shielding material containing the component of which a resin constituent adsorbs a plating catalyst according to claim 2 or 3.

[Claim 5] The electromagnetic wave shielding material according to claim 2 or 3 with which a resin constituent contains a plating catalyst.

[Claim 6] Average line breadth of 50 micrometers which consists of a resin constituent with gravure on a transparence base material The manufacture approach of the transparence electromagnetic wave shielding material characterized by forming the following reticulated patterns and forming a conductive pattern by preparing a metal layer on this pattern.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

#### **DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to an electromagnetic wave shielding material and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] A transparence electromagnetic wave shielding material is used for the front plate with which a display is equipped, in order to cover the electromagnetic wave revealed from a plasma display panel (hereafter referred to as PDP) etc. The electromagnetic wave shielding material used for a front plate is asked for not reducing the visibility of the display screen of a display other than the function which covers an electromagnetic wave efficiently, the ingredient which needs to make line breadth of a conductive pattern small, for example, is used for the front plate of PDP in order to acquire high electromagnetic wave electric shielding nature and good visibility, although the electromagnetic wave shielding material which has a conductive grid-like pattern is well used for the front-face plate of a display - the line breadth -- usually -- about 10-50 micrometers it is -- things are needed.

[0003] In the electromagnetic wave shielding material which has this grid-like pattern For example, publication number What is called the fiber mesh to which the laminating of the grid-like knitting of conductive fiber is carried out on a substrate which is indicated by 10 No. -241578 official report, For example, provisional publication of a patent What is called the etching sheet into which the metallic foil prepared on a substrate which is indicated by the 2000 No. -137442 official report is etched in the shape of a grid, For example, publication number 11 No. -354978 official report and provisional publication of a patent 2000-13088 There are some which are called the printing mesh by which the conductive pattern is formed with intaglio offset printing on a substrate which is indicated by the number official report.

[0004] Among these, the grid is knitting, and since are and it contracts easy to expand, a fiber mesh does not have enough handling nature, and has problems -- it is easy to produce a gap of a lattice spacing. On the other hand, when manufacturing a large-sized electromagnetic wave shielding material like the front-face plate application of PDP, an etching sheet needs to etch the metallic foil of the large area according to a screen size in the shape of a grid, and, for that purpose, cannot say it as the approach of manufacturing simple from large-sized photolithography equipment being the need.

[0005] On the other hand, comparatively simple moreover, a printing mesh can be manufactured at low facility cost from the reasons that handling is easy, nil why an aligner is unnecessary, etc. However, it is the line breadth of 50 micrometers by print processes on a large-sized substrate. It was difficult to secure high productivity, after forming the following grid-like patterns in homogeneity with a sufficient precision. For example, it is the line breadth of 50 micrometers by the usual screen-stencil. When it is going to print Rhine, a blot of ink arises and target Rhine is not obtained. Moreover, in the print processes which use letterpress and the Taira version, since there are few amounts of imprints of ink, even if it is going to print a thin line, the repeatability of the pattern of a version is bad and tends to produce an open circuit etc.

[0006] Although intaglio offset printing is suitable for printing of a thin line and excellent in the repeatability of a pattern, since it is a method with which printing ink is imprinted through a blanket to printed matter-ed from an intaglio, the degree of freedom of the material which can be chosen between printing ink / blanket / printed matter-ed is restricted. Moreover, since it originated in the condition of a blanket changing every moment etc. and problems, such as nonuniformity generating of a printing pattern, an increment in line breadth, and an open circuit, occurred, blankets needed to be exchanged by high frequency and there was also a problem that it was difficult to raise productivity.

[0007] Furthermore, in a printing mesh, in order to secure high conductivity, it is desirable to usually

prepare a metal layer in the front face of a printing pattern. Therefore, the device for attaching plating to a printing pattern alternatively is also required for printing ink.
[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, the purpose of this invention is large-sized and is to manufacture the electromagnetic wave shielding material excellent in electromagnetic wave electric shielding nature or visibility with sufficient productivity by print processes.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The line breadth which will consist of a resin constituent if precise gravure is used is 50 micrometers. The following reticulated patterns can be efficiently printed on a transparence base material. Conductivity can be given if a metal layer is prepared on this printing pattern. If non-electrolyzed metal plating is used, since an alternative metal layer can be formed also in a printing pattern front face without conductivity as the formation approach of a metal layer, it is desirable. If an additional metal layer is formed by electroplating on the metal layer formed by electroless deposition, since the thickness of a metal layer can be made to increase quickly, it is still more desirable. Thus, when preparing a metal layer by non-electrolyzed metal plating, as for the resin constituent patternized, it is desirable to contain the component which adsorbs the catalyst metal for non-electrolyzed metal plating, or the catalyst metal used as the substrate of non-electrolyzed metal plating.

[0010]

[Embodiment of the Invention] In this invention, a reticulated pattern is formed by gravure on a transparence base material. Gravure is technique which engraves an intaglio with photoengraving process or machine sculpture, piles ink there, and is directly printed from there on a printed matter-ed front face to the cylinder or the monotonous front face of the metal which consists of copper etc. Since it is an intaglio, there are more amounts of imprints of ink than the Taira version or letterpress, and also when printing a minute pattern, it is hard to produce an open circuit. Moreover, since high-speed printing is possible, it excels in productivity and the printed matter stabilized from the start of printing to termination is obtained. The front face of a version is the purpose of preventing with a blemish, and hard chrome plating is given in many cases.

[0011] Rotary printing printed while sending out continuously the base material rolled round in the shape of a roll as a printing method, and sheet printing printed on a plate or a sheet are employable. Usually, sheet printing is adopted when rotary printing is adopted when the version is prepared in the cylinder, and the version is prepared monotonously. It is desirable to adopt rotary printing to plastic film especially using the intaglio prepared in the copper cylinder, when utilizing the advantage of gravure.

[0012] Polyester resin like polyethylene terephthalate, polyethylene, polypropylene, polyolefin resin like polystyrene, a polyvinyl chloride, vinyl resin like a polyvinylidene chloride, Nylon like Nylon 66, cellulosic resin like triacetyl cellulose, a polycarbonate, polymethylmethacrylate, etc. are preferably [ the transparence base material used for printing / that they are various kinds of plastics ], and specifically mentioned. When adopting rotary printing, the range of a transparence base material is 0.04-0.3mm usually preferably [ that it is the film the thickness of whose is 0.01-0.8mm ], and more preferably, and the laminating may be carried out by the need. Although especially the thickness of a transparence base material is not restricted when adopting sheet printing to a plate or a sheet, it is usually 50mm or less.

[0013] Moreover, the transparence base material used for this invention may be colored by a color, coloring matter, the pigment, etc. In many cases, coloring is performed for the purpose of color tone amendment of a display. The transparence base material may contain other additives. For example, in the front-face plate application of PDP, the absorbent for absorbing the near infrared ray generated from the front face of a panel can be contained. Furthermore, processing of rebound ace court processing, priming, corona treatment, plasma treatment, etc. may be performed to the front face of a transparence base material. [0014] In this invention, the reticulated pattern which uses gravure for such a transparence base material, and becomes it from a resin constituent is formed. Although what is necessary is just to choose suitably the class of printing ink used in order to patternize a resin constituent according to printing nature, printing conditions, etc., specifically, the ink of the type hardened by causing a chemical reaction after printing, such as a heat-curing mold besides the evaporation dry-sand-mould ink which consists of binder resin, a pigment, and a solvent, an ultraviolet curing mold, and an electron ray hardening mold, can also be used for it. Moreover, these ink (resin constituent) can also contain an additive as occasion demands. Therefore, at least, although a resin constituent consists of binder resin and a pigment, in many cases, it also contains the additive according to the purpose.

[0015] Although the presentation of a resin constituent is explained to a detail later, as binder resin, rosin

resin, butyral system resin, natural rubber, synthetic rubber, polyester resin, amide resin, polyether resin, vinyl resin, polyolefin resin, acrylic resin, melamine resin, an epoxy resin, phenol resin, urethane resin, cellulosic resin, etc. can be used. Moreover, as a pigment, inorganic / an organic complex pigment like a macromolecule particle and a metal complex pigment which supported an organic pigment like azo pigments including Leh Kidd C, a phthalocyanine pigment, an anthraquinone pigment, and an indigo pigment, a metal, the ceramics, an inorganic pigment like carbon black, and the ultra-fine particle can be used.

[0016] Furthermore, additives, such as a color, a dispersant, a catalyst of electroless deposition, a wax, a thickener, and a thixotropy grant agent, can be blended if needed. Moreover, although what is necessary is just to choose suitably the solvent used for printing ink according to printing conditions, the solubility of binder resin, etc., what evaporates in suitable time amount in the desiccation processing after printing is good. The presentation of a resin constituent can be suitably chosen according to the purpose of using the electromagnetic wave shielding material obtained.

[0017] As for a resin constituent, it is desirable that it is what can carry out non-electrolyzed metal plating after pattern printing. In order to perform electroless deposition to a printing pattern, it roughly divides and there are two approaches. A primary method is an approach of making a plating catalyst adsorbing on a printing pattern, as pretreatment for depositing a metal plating, and the second approach is an approach of making the resin constituent containing the component used as the catalyst of plating beforehand. The resin constituent which can be used preferably in each case is explained in detail below.

[0018] Before an ingredient is immersed in a plating bath, the metal ion which has reducibility to the complex of a catalyst metal ion or a catalyst metal and a catalyst metal on a printing pattern is made to adsorb, and a printing pattern front face makes usually generate a catalyst in the state of a metal by subsequent processing by the approach of making a plating catalyst adsorbing on a printing pattern as pretreatment for depositing a metal plating hung up as a primary method. Thus, since a catalyst metal exists in a printing pattern front face, electroless deposition becomes possible there. Specifically in the cases, such as non-electrolytic copper plating and electroless nickel plating Make the ion of the metal used as a catalyst like complex ion and palladium ion stick to the front face of a printing pattern, and it is behind returned to it. Palladium / tin complex is made to stick to the approach of making the metal used as a catalyst generating, and a printing pattern. By processing with a sulfuric-acid water solution etc. The method of making metal palladium generate etc. is adopted by making divalent tin ion stick to the approach and printing pattern which make metal palladium generate, and being immersed in the hydrochloric-acid water solution of a palladium chloride. Therefore, it is desirable to use for binder resin, a pigment, or an additive what adsorbs a plated-metal catalyst among the resin constituents which form a pattern.

[0019] The resin which has the ester bond etched comparatively easily by acid treatment and alkali treatment, amide association, etc. as binder resin which adsorbs a plating catalyst, for example, polar high resin, etc. are mentioned, and, specifically, polyester resin, polyvinyl acetate resin, polyamide resin, cellulosic resin, etc. can be used. Moreover, the resin which has a functional group like a crown ether radical, an imidazole group, the amino group, and a carboxyl group which can carry out the chelate of the metal ion in a side chain can also be used effectively. It can mix with binder resin excellent in printing nature etc., and such a binder can also be used.

[0020] As a pigment which adsorbs a plating catalyst, the organic pigment, the inorganic pigment, or organic / inorganic composite material which is easy to adsorb a plating catalyst can be used. Although titanium, tin, iron, nickel, chromium, cobalt, silver, gold, copper, the metal of a platinum group, the composite material which makes these either a subject and an alloy, the oxide (oxidization copper etc.) of one of these metals, carbon black, etc. are specifically mentioned, a crown ether radical, an imidazole group, a hydroxyl group, the amino group, and a functional group like a carboxyl group can also be introduced into a front face if needed. It can mix with other pigments and such a pigment can also be used. In addition, a platinum metal is an element which belongs to the 5th period and the 6th period among the 8th group of a periodic table, and, specifically, a ruthenium, a rhodium, palladium, an osmium, iridium, and platinum correspond to this. In this specification, hereafter, also when calling it a platinum group, it is the same semantics.

[0021] The compound which has a functional group for carrying out the chelate of the metal ions, such as a crown ether radical, an imidazole group, a hydroxyl group, an amino group, and a carboxyl group, as an additive in this case is mentioned.

[0022] Moreover, by the approach of making a resin constituent containing beforehand the component used as the catalyst of plating hung up as the second approach of electroless deposition, since the printed base

material does not need to be immersed in the tub containing catalytic liquid, the nonspecific adsorption of a plating catalyst etc. does not happen but the alternative electroless deposition to a printing pattern becomes easy.

[0023] In order to make a resin constituent contain a plating catalyst, it is possible to combine catalyst metals, such as palladium, with the resin used as a binder beforehand. If organic / inorganic complex which carried out the chelate of the catalyst metal by the resin which specifically has a crown ether radical, an imidazole group, a hydroxyl group, an amino group, and a functional group like a carboxyl group in a side chain are formed and it is used as a binder, since a catalyst metal will be easily produced by reduction processing and subsequent non-electrolyzed metal plating will become possible, it is desirable. It can mix with binder resin excellent in printing nature etc., and such a binder can also be used.

[0024] Moreover, particles, such as a metal with an ionization tendency higher than the metal to plate as a pigment and metallic compounds with the property as a plating catalyst, are used preferably. When specifically performing non-electrolytic copper plating, it is an alloy or an oxide of iron, nickel, chromium, gold, silver, copper, the metal of a platinum group, and these metals etc., and is an alloy or an oxide of the metal of the 8th group of the periodic table like [ in the case of electroless nickel plating ] gold, silver, copper, the metal of a platinum group, and nickel, and these metals etc. Moreover, metallic compounds and the particle which supported the catalyst metal ion complex etc. on the front face may be used as a pigment. For example, if the particle to which the chelate of the palladium ion was carried out is used for the front face of the carbon black which has a crown ether radical, an imidazole group, an amino group, and a functional group like a carboxyl group, electroless deposition becomes possible by returning palladium ion with a reducing agent, and the macromolecule particle which made the palladium metallurgy ultrafine particle of a metal condition support can be further used as a particle which is excellent in plating nature. It can mix with other pigments and these pigments can also be used.

[0025] As an additive in this case, acetic-acid palladium, a palladium chloride, a platinum chloride, a sodium gold chloride, a silver nitrate, etc. are mentioned.

[0026] The resin constituent containing the component used as the component or plating catalyst which adsorbs a plating catalyst which was explained above can inject ink besides gravure in a grained form from a thin hole, and can apply it also to the approach of forming an image by making it adhere to printed mattered.

[0027] Although the color of a resin constituent is suitably adjusted according to the application of an electromagnetic wave shielding material, when making a printing pattern black suppresses reflection of the light and it raises the visibility of a display, it is desirable in the front-face plate application of a display. [0028] The hole density of a printing pattern is 70% - 95% of range still more preferably 60% or more preferably [ that it is 50% or more ] from a viewpoint of visibility or electromagnetic wave electric shielding nature, and more preferably. Moreover, the average line breadth of a pattern is the viewpoint of the visibility at the time of applying an electromagnetic wave shielding material to the front-face plate of a display to 50 micrometers. Although it considers as the following, it is 30 micrometers preferably. It is the following. [0029] Geometrical patterns, such as a triangle which includes the square which includes a parallelogram, a trapezoid, a square, a rectangle, a rhombus, etc., an isosceles triangle, an equilateral triangle, a right triangle, a rectangular equilateral triangle, etc., a pentagon, other N square shapes (N is six or more integers), a round shape, and a leaf type, are sufficient as the configuration of a printing pattern, and an indeterminate form is sufficient as it.

[0030] As a metal formed in the pattern after printing, copper, nickel, etc. are mentioned, for example. A monolayer is sufficient as a metal layer and it may be a multilayer which consists of two-layer, three layers, or a layer beyond it. The maximum upper layer is desirable, when considering as a black layer suppresses reflection of the light and it raises the visibility of a display. The thickness of a metal layer is usually 20 micrometers. It is 5 micrometers preferably hereafter. It is the following and is usually 0.1 micrometers. It is above.

[0031] Wet plating is preferably used for formation of a metal layer. Although the approach of wet plating may be electroless deposition and you may be electroplating, the easy electroless deposition of plating to homogeneity is preferably used for a printing pattern. Electroless deposition is effective especially when there is no conductivity in a printing pattern. Moreover, after making the first conductive layer form thinly by electroless deposition, a uniform metal coat can be formed by performing electrolytic plating and making the second conductive layer form in a short time.

[0032] What is necessary is just to perform black ternary-alloy plating processing using black ternary-alloy plating processing in which black nickel-plating processing, black clo mate plating processing, tin, nickel,

٠,,,

and copper are used, tin, nickel, and molybdenum etc., in using the maximum upper layer of a printing pattern as a black layer. Moreover, you may black-ize by oxidation treatment and sulfidization of a surface of metal. Sulfidization and oxidation treatment can be performed by the well-known approach. [0033] It can be used for them, carrying out the laminating of the electromagnetic wave shielding material of this invention to transparence base materials, such as a glass plate and a plastic sheet, a binder, a film, etc. As the laminating approach, the laminating method, the pressing method, etc. are employable. As for these transparence base materials, a binder, a film, etc., it is desirable that coloring processing for acid-resisting processing and color tone amendment, near infrared ray absorption processing, etc. are performed if needed.

[0034] Hereafter, the concrete example in the case of carrying out this invention is shown. The section means the weight section among an example.

[0035] (Example of formation of a printing pattern)

Average grain size is 1 micrometer as example 1 binder as the polyester resin 50 section and the nitrocellulose resin 50 section, and a pigment. The platinum powder 1,000 section, The isopropyl alcohol 500 section is used for a list as a solvent, and a pigment is distributed by the roll disperser. This pigment-content powder ink is used and it is the line breadth of 20 micrometers by the photogravure printing machine of a rotary formula on polyester film. Pitch 200micrometer A grid-like pattern is printed. If a solvent is evaporated by the infrared drying, the grid-like pattern which consists of a resin constituent on a transparence base material will be completed.

[0036] The palladium(II) chloride 1 section is dissolved in the example 21-vinyl imidazole monomer 50 section, and the methyl methacrylate monomer 100 section is added there, and it mixes. Furthermore, the methyl-ethyl-ketone 500 section is added and the 1 section of azobisisobutyronitrils is added as an initiator. It considers as a giant molecule / palladium complex after degassing by holding for 10 hours and carrying out a solution radical polymerization at 60 degrees C. By UV irradiation or heat treatment, the palladium in a complex is returned and it considers as metal palladium.

[0037] In this way, the 500 sections of toluene are used by using carbon black as the 50 sections and a solvent as the 100 sections and a pigment, using the giant molecule / palladium complex obtained as a binder, and a pigment is distributed by the roll disperser. This pigment-content powder ink is used and it is the line breadth of 20 micrometers by the photogravure printing machine on an acrylic film. Pitch 200micrometer A grid-like pattern is printed. If a solvent is evaporated by the infrared drying, the grid-like pattern which consists of a resin constituent on a transparence base material will be completed. [0038] The methyl-ethyl-ketone 500 section is made to distribute the black pigment 10 section which consists of the iron-nickel-cobalt oxide solid solution to which example 3 vinyl methoxysilane was made to act, and the vinyl group was introduced into the front face, and the 1-vinyl imidazole monomer 50 section which configurated divalent palladium ion there is added. It is a benzoyl peroxide as an initiator. The 0.5 sections are added and Pori (1-vinyl imidazole) which configurated palladium ion on the surface of the pigment is introduced by carrying out a polymerization at 60 degrees C for 24 hours. Centrifugal separation separates a pigment and it considers as the pigment which supported metal palladium with returning palladium ion by the hydrogenation sodium borate, and considering as metal palladium on the front face. [0039] As a binder, as the polyester resin 50 section and the nitrocellulose resin 50 section, and a pigment, the isopropyl alcohol 500 section and the toluene 100 section are mixed as a solvent in the palladium support black pigment 200 above-mentioned section and a list, and a pigment is distributed by the roll disperser. This ink is used and it is the line breadth of 20 micrometers by the photogravure printing machine of a rotary formula on polyester film. Pitch 200micrometer A grid-like pattern is printed. If a solvent is evaporated by the infrared drying, the pattern of a resin constituent will be completed on polyester film. [0040] It is a nonionic surfactant as the isopropyl alcohol 300 section and an additive as the carbon black 50 section and a solvent as the example 4 polyester-resin 100 section and a pigment. The 0.1 sections are kneaded by the roll disperser and it distributes. In this way, the ink which the pigment obtained distributed is used and it is the line breadth of 20 micrometers by rotary formula gravure on an acrylic film. Pitch 200micrometer A grid-like pattern is printed. If a solvent is evaporated by the infrared drying, the pattern of a resin constituent will be completed on an acrylic film.

[0041] (Example of plating processing to a printing pattern)

After being immersed in 50 g/L solutions of degreaser" ace clean A-220" [made in Okuno Drug industry] which held each film with a grid-like pattern obtained in Examples 1-3 of the example 5 above at 50 degrees C for 10 minutes and carrying out cleaning processing, it is immersed in the sulfuric-acid water solution of 100 ml/L for about 30 seconds at a room temperature. then, the non-electrolytic copper plating liquid of 100

• • • •

ml/L concentration -- it is immersed in "OPC 750 [made in Okuno Drug industry]" for 10 minutes at a room temperature, and a copper coat is formed in a pattern front face.

[0042] After being immersed in 50 g/L solutions of degreaser" ace clean A-220" [made in Okuno Drug industry] which held the film with a grid-like pattern obtained in Example 4 of the example 6 above at 50 degrees C for 10 minutes and carrying out cleaning processing, it is immersed in a 1-N sodium-hydroxide water solution for about 5 minutes at a room temperature. It is immersed in catalytic liquid "TMP activator" [Okuno Drug industry] for electroless deposition of 20 ml/L concentration for 5 minutes at a room temperature, and, subsequently to catalytic reduction liquid "OPC 150 cristae" [Okuno Drug industry] of 150 ml/L concentration, this is immersed for 5 minutes at a room temperature. then, the non-electrolytic copper plating liquid of 100 ml/L concentration -- it is immersed in "OPC 750 [made in Okuno Drug industry]" for 10 minutes at a room temperature, and a copper coat is formed in a pattern front face. [0043] 70g of copper-sulfate 5 hydrates, 200g of sulfuric acids, and ion exchange water are mixed, and it may be 11. The film which has the above-mentioned printing pattern with a copper coat is immersed in this coppering liquid at a room temperature, and it is 0.9V. Electrolytic plating processing for 5 minutes is performed. Then, it is the inside of the sodium-hydroxide water solution of 200 g/L, 55 degrees C, and 0.4V, using a printing film as an anode plate by using a stainless steel plate as cathode. If anodizing for 2 minutes is performed and a deposit front face is black-ized, an electromagnetic wave shielding material will be obtained.

[0044]

[Effect of the Invention] According to this invention, it becomes possible to manufacture a large-sized electromagnetic wave shielding material with high productivity by adopting the resin constituent excellent in gravure and electroless deposition nature. And the electromagnetic wave shielding material obtained is [ as opposed to / especially / front plate applications, such as a large-sized cathode-ray tube (CRT) and PDP, ] effective.

[Translation done.]

**!:** 

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-304090

(43) Date of publication of application: 24.10.2003

(51)Int.CI.

H05K 9/00

(21)Application number : 2002-109090

(71)Applicant: SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing:

11.04.2002

(72)Inventor: KUWABARA HAJIME

YAMANE HISANORI

## (54) ELECTROMAGNETIC WAVE SHIELDING MATERIAL AND ITS MANUFACTURING **METHOD**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a large electromagnetic wave shielding material exhibiting excellent electromagnetic wave shielding performance and visibility with high

productivity by a printing method.

SOLUTION: A mesh pattern of resin composition having an average line width of 50 µm or less is formed on a transparent base material by gravure printing method, and a metal layer is provided on that pattern thus producing a transparent electromagnetic wave shielding material imparted with conductivity. High conductivity can be ensured by applying electroless metal plating at the time of forming the metal layer. Thickness of the metal layer can be increased quickly by forming an extra metal layer through electroplating on the metal layer formed by electroless plating. When the metal layer is provided by electroless metal plating, the resin composition being patterned preferably contains a component adsorbing a catalytic metal for electroless metal plating or a catalytic metal becoming the substrate of electroless meta plating. A method for manufacturing the electromagnetic wave shielding material is also provided.

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-304090 (P2003 - 304090A)

(43)公開日 平成15年10月24日(2003.10.24)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

テーマコート\*(参考)

H05K 9/00

H05K 9/00 V 5E321

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 6 頁)

(21)出顧番号

特願2002-109090(P2002-109090)

(71)出旗人 000002093

(22)出顯日

平成14年4月11日(2002.4.11)

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜 4丁目 5番33号

(72)発明者 桑原 一

新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株

式会社内

(72) 発明者 山根 尚徳

新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株

式会社内

(74)代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

Fターム(参考) 5E321 AA04 BB23 BB32 BB41 GG05

GH01

## (54) 【発明の名称】 電磁波遮蔽材料及びその製造方法

#### (57)【要約】

【課題】 大型で電磁波遮蔽性や視認性に優れた電磁波 遮蔽材料を、印刷法により生産性よく製造する。

【解決手段】 透明基材上にグラビア印刷法により樹脂 組成物からなる平均線幅50μm以下の網状パターンが 形成され、そのパターン上に金属層が設けられ、導電性 が付与されている透明電磁波遮蔽材料が提供される。金 属層の形成にあたり、無電解金属メッキを施せば、高度 な導電性が確保できる。無電解メッキにより形成した金 属層の上に、電気メッキにより追加の金属層を形成すれ ば、迅速に金属層の厚さを増加させることができる。こ のように無電解金属メッキで金属層を設ける場合は、パ ターン化される樹脂組成物は、無電解金属メッキのため の触媒金属を吸着する成分、又は無電解金属メッキの下 地となる触媒金属を含有していることが望ましい。ま た、この電磁波遮蔽材料を製造する方法も提供される。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】透明基材上にグラビア印刷法により樹脂組成物からなる平均線幅50μm以下の網状パターンが形成され、該パターンの上に金属層が設けられ、導電性が付与されていることを特徴とする透明電磁波遮蔽材料。

【請求項2】樹脂組成物からなる網状パターン上に、無 電解金属メッキにより金属層が形成されている請求項1 記載の電磁波遮蔽材料。

【請求項3】樹脂組成物からなる網状パターン上に、無 電解金属メッキによる金属層が形成され、さらにその上 に、電気メッキによる追加の金属層が形成されている請 求項1記載の電磁波遮蔽材料。

【請求項4】樹脂組成物が、メッキ触媒を吸着する成分を含有する請求項2又は3記載の電磁波遮蔽材料。

【請求項5】樹脂組成物が、メッキ触媒を含有する請求 項2又は3記載の電磁波遮蔽材料。

【請求項6】透明基材上にグラビア印刷法により樹脂組成物からなる平均線幅50μm以下の網状パターンを形成し、該パターンの上に金属層を設けることで導電性パターンを形成することを特徴とする透明電磁波遮蔽材料の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電磁波遮蔽材料及 びその製造方法に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】透明電磁波遮蔽材料は、例えば、プラズマディスプレイパネル (以下、PDPと呼ぶ) などから漏洩する電磁波を遮蔽するために、ディスプレイに装着される前面板に使用されるものである。前面板に用いられる電磁波遮蔽材料には、電磁波を効率的に遮蔽する機能のほかに、ディスプレイの表示画面の視認性を低下させないことが求められる。導電性の格子状パターンを有する電磁波遮蔽材料は、ディスプレイ前面板によく用いられるが、高い電磁波遮蔽性と良好な視認性を得るためには、導電性パターンの線幅を小さくする必要があり、例えば、PDPの前面板に使用される材料では、その線幅は通常、約10~50μmであることが必要とされる。

【0003】かかる格子状パターンを有する電磁波遮蔽材料には、例えば特開平 10-241578号公報に記載されるような、基板上に導電性繊維の格子状編物が積層されている繊維メッシュと呼ばれるもの、例えば特開 2000-137442号公報に記載されるような、基板上に設けられた金属箔が格子状にエッチングされているエッチングシートと呼ばれるもの、例えば特開平 11-354978号公報や特開 2000-13088 号公報に記載されるような、基板上に凹版オフセット印刷法により導電性パターンが形成されている印刷メッシュと呼ばれるものなどがある。

【0004】これらのうち、繊維メッシュは、その格子

が編物であり、伸び縮みしやすいために、ハンドリング 性が十分でなく、また格子間隔のずれを生じやすいなど の問題がある。一方、エッチングシートは、PDP前面 板用途のような大型の電磁波遮蔽材料を製造する場合 に、画面サイズに応じた大面積の金属箔を格子状にエッ チングする必要があり、そのためには大型のフォトリソ グラフィー装置が必要なことから、簡便に製造し得る方 法とは言えない。

【0005】これに対し、印刷メッシュは、ハンドリングが容易なことや露光装置が必要ないことなどの理由から、比較的簡便に、しかも低い設備コストで製造し得るものである。しかし、大型の基板上に、印刷法により線幅50μm以下の格子状パターンを均一に精度よく形成したうえで、高い生産性を確保することは困難であった。例えば、通常のスクリーン印刷で線幅50μmのラインを印刷しようとした場合、インキのにじみが生じて、目的のラインが得られない。また、凸版や平版を使用する印刷法では、インキの転写量が少ないために、細線を印刷しようとしても版のパターンの再現性が悪く、断線などを生じやすい。

【0006】凹版オフセット印刷法は、細線の印刷に適し、パターンの再現性に優れているものの、印刷インキが凹版からブランケットを介して被印刷物へ転写される方式であるため、印刷インキ/ブランケット/被印刷物の間で選択できる素材の自由度が制限される。また、ブランケットの状態が時々刻々変化することなどに起因して、印刷パターンのムラ発生、線幅の増加、断線などの問題が発生するため、ブランケットの交換を高い頻度で行う必要があり、生産性を高めるのが難しいという問題もあった。

【0007】さらに、印刷メッシュにおいては、高い導電性を確保するために、通常は印刷パターンの表面に金属層を設けることが望ましい。したがって印刷インキには、印刷パターンに選択的にメッキを付けるための工夫も必要である。

#### [0008]

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的は、大型で電磁波遮蔽性や視認性に優れた電磁波遮蔽材料を、印刷法により生産性よく製造することにある。

#### [0009]

【課題を解決するための手段】精密なグラビア印刷法を用いれば、樹脂組成物からなる線幅が50μm以下の網状パターンを、透明基材上に効率的に印刷することができる。この印刷パターンの上に金属層を設ければ、導電性を付与することができる。金属層の形成方法として、無電解金属メッキ法を用いれば、導電性のない印刷パターン表面にも選択的な金属層の形成を行うことができるので、好ましい。無電解メッキにより形成した金属層ので、好ましい。無電解メッキにより形成した金属層の上に、電気メッキにより追加の金属層を形成すれば、迅速に金属層の厚さを増加させることができるので、さら

に好ましい。このように無電解金属メッキで金属層を設ける場合は、パターン化される樹脂組成物は、無電解金属メッキのための触媒金属を吸着する成分、又は無電解金属メッキの下地となる触媒金属を含有していることが望ましい。

#### [0010]

【発明の実施の形態】本発明では、透明基材上にグラビア印刷により網状パターンを形成する。グラビア印刷法とは、銅などからなる金属のシリンダー又は平板の表面に、写真製版や機械彫刻で凹版を製版し、そこにインキを盛って、そこから直接、被印刷物表面に印刷する手法である。凹版であるために、インキの転写量が平版や凸版よりも多く、精細なパターンを印刷する場合にも断線を生じにくい。また、高速印刷が可能であることから、生産性に優れ、印刷の始めから終了まで安定した印刷物が得られる。版の表面は、傷つきを防止するなどの目的で、硬質クロムメッキが施されていることが多い。

【0011】印刷方式としては、ロール状に巻き取られた基材を連続的に送り出しながら印刷する輪転印刷や、平板又はシートに印刷する枚葉印刷が採用できる。通常、版がシリンダーに設けられている場合には輪転印刷が採用され、また、版が平板に設けられている場合には枚葉印刷が採用される。なかでも、銅のシリンダーに設けられた凹版を用い、プラスチックフィルムへの輪転印刷を採用することが、グラビア印刷の利点を活用するうえで望ましい。

【0012】印刷に用いる透明基材は、各種のプラスチックであるのが好ましく、具体的には、ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンのようなポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンのようなピニル樹脂、ナイロン66のようなナイロン樹脂、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレートなどが挙げられる。透明基材は、輪転印刷を採用する場合には通常、その厚みが0.01~0.8mmのフィルムであるのが好ましく、より好ましくは0.04~0.3mmの範囲であり、必要により積層されていてもよい。平板やシートへの枚葉印刷を採用する場合には、透明基材の厚みは特に制限されないが、通常50m以下である。

【0013】また、本発明に用いる透明基材は、染料、色素、顔料などにより着色されていてもよい。多くの場合、着色はディスプレイの色調補正の目的で行われる。透明基材は、その他の添加剤を含有していてもよい。例えば、PDP前面板用途においては、パネルの前面から発生する近赤外線を吸収するための吸収剤を含有することができる。さらに、透明基材の表面には、ハードコート処理、プライマー処理、コロナ処理、プラズマ処理などの処理が施されていてもよい。

【0014】本発明では、このような透明基材に、グラ

ビア印刷法を用いて樹脂組成物からなる網状パターンを 形成する。樹脂組成物をパターン化するために用いる印刷インキの種類は、印刷性、印刷条件などに応じて適宜 選択すればよいが、具体的には、バインダー樹脂、顔料 及び溶剤より構成される蒸発乾燥型インキのほか、熱硬 化型、紫外線硬化型、電子線硬化型など、印刷後に化学 反応を起こすことで硬化するタイプのインキを用いることもできる。また、これらのインキ(樹脂組成物)は、必要により添加剤を含有することもできる。したがって、樹脂組成物は少なくとも、バインダー樹脂及び顔料から構成されるが、多くの場合、目的に応じた添加剤をも含有する。

【0015】樹脂組成物の組成については、後で詳細に 説明するが、バインダー樹脂としては、ロジン樹脂、ブ チラール系樹脂、天然ゴム、合成ゴム、ポリエステル樹 脂、アミド樹脂、ポリエーテル樹脂、ビニル樹脂、ポリ オレフィン樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、エポキ シ樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、セルロース誘 導体樹脂などを用いることができる。また、顔料として は、レーキッドCをはじめとするアゾ顔料、フタロシア ニン顔料、アントラキノン顔料、インジゴ顔料のような 有機顔料、金属、セラミックス、カーボンブラックのよ うな無機顔料、金属超微粒子を担持した高分子微粒子、 金属錯体顔料のような無機/有機複合体顔料などを用い ることができる。

【0016】さらには必要に応じて、染料、分散剤、無電解メッキの触媒、ワックス、増粘剤、チキソトロピー付与剤などの添加剤を配合することができる。また、印刷インキに使用する溶剤は、印刷条件やバインダー樹脂の溶解性などに応じて適宜選べばよいが、印刷後の乾燥処理において適当な時間で蒸発するものがよい。樹脂組成物の組成は、得られる電磁波遮蔽材料の使用目的に応じて、適宜選択することができる。

【0017】樹脂組成物は、パターン印刷後に無電解金属メッキできるものであることが望ましい。印刷パターンへ無電解メッキを施すには、大きく分けて二つの方法がある。第一の方法は、メッキしたい金属を析出させるための前処理として、印刷パターン上にメッキ触媒を吸着させる方法であり、第二の方法は、メッキの触媒となる成分を予め樹脂組成物に含有させておく方法である。それぞれの場合に好ましく用いることのできる樹脂組成物について、以下に詳しく説明する。

【0018】第一の方法として掲げた、メッキしたい金属を析出させるための前処理として印刷パターン上にメッキ触媒を吸着させる方法では、通常、メッキ浴に材料を浸漬する前に、印刷パターン上に触媒金属イオンや触媒金属の錯体、触媒金属に対して還元性を有する金属イオンなどを吸着させ、その後の処理により、触媒を金属の状態で印刷パターン表面に生成させることになる。このように触媒金属が印刷パターン表面に存在するため、

そこに無電解メッキが可能となる。具体的には例えば、無電解網メッキ、無電解ニッケルメッキなどの際には、印刷パターンの表面に、銀イオン、パラジウムイオンのような触媒となる金属のイオンを吸着させ、後にそれを還元して、触媒となる金属を生成させる方法や、印刷パターンにパラジウム/錫錯体を吸着させ、硫酸水溶液での処理などにより、金属パラジウムを生成させる方法ないが採用される。したがって、パターンを形成する樹脂組成物のうち、バインダー樹脂、顔料、添加剤のいずれかに、メッキ金属触媒を吸着するものを用いることが望ましい。

【0019】メッキ触媒を吸着するバインダー樹脂としては、例えば、酸処理やアルカリ処理により比較的容易にエッチングされるエステル結合やアミド結合などを持つ樹脂や、極性の高い樹脂などが挙げられ、具体的には、ポリエステル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース誘導体樹脂などを用いることができる。また、クラウンエーテル基、イミダゾール基、アミノ基、カルボキシル基のような、金属イオンをキレートすることのできる官能基を側鎖に持つ樹脂も、有効に用いることができる。このようなバインダーは、印刷性に優れたバインダー樹脂などと混合して用いることもできる。

【0020】メッキ触媒を吸着する顔料としては、メッ キ触媒を吸着しやすい有機顔料、無機顔料又は有機/無 機複合材料を用いることができる。具体的には例えば、 チタン、錫、鉄、ニッケル、クロム、コバルト、銀、 金、銅、白金族の金属、それらいずれかを主体とする複 合材料や合金、それらいずれかの金属の酸化物(酸化銅 など)、カーボンブラックなどが挙げられるが、必要に 応じて、表面に、クラウンエーテル基、イミダゾール 基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基のような官能基 を導入することもできる。このような顔料は、他の顔料 と混合して用いることもできる。なお、白金族金属と は、周期表第8族のうち第5周期及び第6周期に属する 元素であって、具体的には、ルテニウム、ロジウム、パ ラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金がこれに該 当する。本明細書において、以下、白金族というときも 同様の意味である。

【0021】この場合の添加剤としては、クラウンエーテル基、イミダゾール基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基などの金属イオンをキレートするための官能基を有する化合物が挙げられる。

【0022】また、無電解メッキの第二の方法として掲げた、メッキの触媒となる成分を予め樹脂組成物に含有させる方法では、印刷した基材を触媒液の入った槽に浸漬する必要がないことから、メッキ触媒の非特異的吸着などが起こらず、印刷パターンへの選択的な無電解メッ

キが容易となる。

【0023】樹脂組成物にメッキ触媒を含有させるためには、例えば、バインダーとして用いる樹脂に予めパラジウムなどの触媒金属を結合させておくことが考えられる。具体的には例えば、側鎖にクラウンエーテル基、イミダゾール基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基のような官能基を持つ樹脂で触媒金属をキレートした有機/無機複合体を形成し、それをバインダーとして用いれば、還元処理により容易に触媒金属を生じ、その後の無電解金属メッキが可能となるので、好ましい。このようなバインダーは、印刷性に優れたバインダー樹脂などと混合して用いることもできる。

【0024】また、顔料としては、メッキする金属より もイオン化傾向の高い金属や、メッキ触媒としての性質 を持つ金属化合物などの微粒子が好ましく用いられる。 具体的には例えば、無電解銅メッキを行う場合は、鉄、 ニッケル、クロム、金、銀、銅、白金族の金属、これら 金属の合金又は酸化物などであり、無電解ニッケルメッ キの場合には、金、銀、銅、白金族の金属、ニッケルの ような周期律表第8族の金属、これら金属の合金又は酸 化物などである。また、金属化合物や、触媒金属イオン 錯体などを表面に担持した微粒子を顔料として用いても よい。例えば、クラウンエーテル基、イミダゾール基、 アミノ基、カルボキシル基のような官能基を有するカー ボンブラックの表面に、パラジウムイオンをキレートさ せた微粒子などを用いれば、パラジウムイオンを還元剤 により還元することで無電解メッキが可能となるし、さ らには、金属状態のパラジウムや金超微粒子を担持させ た高分子微粒子なども、メッキ性に優れる微粒子として 利用できる。これらの顔料は、他の顔料と混合して用い ることもできる。

【0025】この場合の添加剤としては、酢酸パラジウム、塩化パラジウム、塩化白金、塩化金酸ナトリウム、硝酸銀などが挙げられる。

【0026】以上説明したような、メッキ触媒を吸着する成分又はメッキ触媒となる成分を含有する樹脂組成物は、グラビア印刷法のほか、インキを細い孔から粒の形で射出して、被印刷物に付着させることで画像を形成する方法にも適用することができる。

【0027】樹脂組成物の色は、電磁波遮蔽材料の用途に応じて適宜調整されるが、ディスプレイ前面板用途においては、印刷パターンを黒色とすることが、可視光の反射を抑え、ディスプレイの視認性を高めるうえで好ましい。

【0028】印刷パターンの開孔率は、視認性や電磁波 遮蔽性の観点から、50%以上であるのが好ましく、よ り好ましくは60%以上、さらに好ましくは70%~9 5%の範囲である。また、パターンの平均線幅は、電磁 波遮蔽材料をディスプレイ前面板に適用した場合の視認 性の観点から、50μπ以下とされるが、好ましくは3 0μロ 以下である。

【0029】印刷パターンの形状は、平行四辺形、台形、正方形、長方形、ひし形などを包含する四角形、二等辺三角形、正三角形、直角三角形、直角二等辺三角形などを包含する三角形、五角形、その他のN角形(Nは6以上の整数)、丸型、葉型などの幾何学パターンでもよいし、不定形でもよい。

【0030】印刷後のパターンに形成する金属としては、例えば、銅、ニッケルなどが挙げられる。金属層は単層でもよいし、2層、3層又はそれ以上の層からなる多層であってもよい。最上層は黒色の層とするのが、可視光の反射を抑え、ディスプレイの視認性を高めるうえで好ましい。金属層の厚みは、通常20μm以下、好ましくは5μm以下であり、また通常は0.1μm以上である。

【0031】金属層の形成には、湿式メッキ法が好ましく用いられる。湿式メッキの方法は無電解メッキであってもよく、電気メッキであってもよいが、印刷パターンに均一にメッキを施すことの容易な無電解メッキが好ましく用いられる。印刷パターンに導電性がない場合は、無電解メッキが特に有効である。また、無電解メッキで第一の導電層を薄く形成させた後に電解メッキを行って第二の導電層を形成させることにより、均一な金属被膜を短時間で形成できる。

【0032】印刷パターンの最上層を黒色の層とする場合には、黒色ニッケルメッキ処理や黒色クロメートメッキ処理、スズ、ニッケル及び銅を用いる黒色三元合金メッキ処理、スズ、ニッケル及びモリブデンを用いる黒色三元合金メッキ処理などを施せばよい。また、金属表面の酸化処理や硫化処理により黒色化してもよい。硫化処理や酸化処理は、公知の方法で行うことができる。

【0033】本発明の電磁波遮蔽材料は、ガラス板、プラスチック板などの透明支持体や、粘着剤、フィルムなどに積層して使用することができる。積層方法としては、ラミネート法、プレス法などが採用できる。これらの透明支持体や、粘着剤、フィルムなどは、必要に応じて、反射防止処理、色調補正のための着色処理、近赤外線吸収処理などが施されていることが好ましい。

【0034】以下、本発明を実施する場合の具体的な例を示す。例中、部は重量部を意味する。

【0035】(印刷パターンの形成例)

例1

バインダーとしてポリエステル樹脂50部及びニトロセルロース樹脂50部、顔料として平均粒度が1μmの白金粉末1,000部、並びに溶剤としてイソプロピルアルコール500部を使用し、ロール分散機で顔料の分散を行う。この顔料分散インキを用いて、ポリエステルフィルム上に輪転式のグラビア印刷機により、線幅20μm、ピッチ200μmの格子状パターンを印刷する。赤外線乾燥により溶剤を蒸発させると、透明基材上に樹脂

組成物からなる格子状パターンが完成する。

【0036】例2

1-ビニルイミダゾールモノマー50部に塩化パラジウム(II)1部を溶解させ、そこにメチルメタクリレートモノマー100部を加えて混合する。さらに、メチルエチルケトン500部を加え、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを1部添加する。脱気後、60℃で10時間保持し、溶液ラジカル重合させることにより、高分子/パラジウム錯体とする。紫外線照射又は熱処理により、錯体中のパラジウムを還元して、金属パラジウムとする。

【0.037】こうして得られる高分子/パラジウム複合体をバインダーとして100部、顔料としてカーボンブラックを50部及び溶剤としてトルエンを500部使用し、ロール分散機で顔料の分散を行う。この顔料分散インキを用いて、アクリルフィルム上にグラビア印刷機により、線幅20μm、ピッチ200μmの格子状パターンを印刷する。赤外線乾燥により溶剤を蒸発させると、透明基材上に樹脂組成物からなる格子状パターンが完成する。

#### 【0038】例3

ビニルメトキシシランを作用させて表面にビニル基を導入した鉄ーニッケルーコバルト酸化物固溶体からなる黒色顔料10部を、メチルエチルケトン500部に分散させ、そこに、2価のパラジウムイオンを配位した1ービニルイミダゾールモノマー50部を添加する。開始剤として過酸化ベンゾイル 0.5部を加え、60℃で24時間重合させることで、顔料の表面にパラジウムイオンを配位したポリ(1ービニルイミダゾール)を導入する。遠心分離により顔料を分離し、水素化ホウ酸ナトリウムによりパラジウムイオンを還元して金属パラジウムとすることで、表面に金属パラジウムを担持した顔料とする。

【0039】バインダーとしてポリエステル樹脂50部及びニトロセルロース樹脂50部、顔料として上記のパラジウム担持黒色顔料200部、並びに溶剤としてイソプロピルアルコール500部及びトルエン100部を混合し、ロール分散機で顔料を分散させる。このインキを用いて、ポリエステルフィルム上に輪転式のグラビア印刷機により、線幅20μm、ピッチ200μmの格子状パターンを印刷する。赤外線乾燥により溶剤を蒸発させると、ポリエステルフィルム上に樹脂組成物のパターンが完成する。

#### 【0040】例4

ポリエステル樹脂100部、顔料としてカーボンブラック50部、溶剤としてイソプロピルアルコール300部及び添加剤として非イオン性界面活性剤 0.1部をロール分散機で混練し、分散する。こうして得られる顔料が分散したインキを用いて、アクリルフィルム上に輪転式グラビア印刷法により、線幅20μm、ピッチ200μ

n の格子状パターンを印刷する。赤外線乾燥により溶剤を蒸発させると、アクリルフィルム上に樹脂組成物のパターンが完成する。

## 【0041】(印刷パターンへのメッキ処理例) 例5

上記の例1~3で得られる各々の格子状パターン付きフィルムを、50℃に保持した脱脂剤 "エースクリーン A -220" 〔奥野製薬工業 (株) 製〕の50g/L溶液に10分間浸漬して脱脂処理した後、100㎡/Lの硫酸水溶液に室温で約30秒間浸漬する。その後、100㎡/L濃度の無電解銅メッキ液 "OPC 750" 〔奥野製薬工業 (株) 製〕に室温で10分間浸漬して、パターン表面に 銅被膜を形成する。

#### [0042]例6

上記の例4で得られる格子状パターン付きフィルムを、50℃に保持した脱脂剤 "エースクリーン A-220" 〔奥野製薬工業 (株) 製〕の50g/ L溶液に10分間浸漬して脱脂処理した後、1Nの水酸化ナトリウム水溶液に室温で約5分間浸漬する。これを、20 ml/ L濃度の無電解メッキ用触媒液 "TMP アクチベーター" 〔奥野製薬工業 (株) 製〕に室温で5分間浸漬し、次いで150 ml

/ L濃度の触媒還元液 "OPC 150 クリスター" 〔奥野製薬工業(株)製〕に室温で5分間浸漬する。その後、1 0 0 ml/ L濃度の無電解銅メッキ液 "OPC 750" 〔奥野製薬工業(株)製〕に室温で10分間浸漬してパターン表面に銅被膜を形成する。

【0043】硫酸銅5水和物70g、硫酸200g及びイオン交換水を混合して1リットルとする。この銅メッキ液に、上記の銅被膜付き印刷パターンを有するフィルムを室温で浸漬し、0.9V で5分間の電解メッキ処理を行う。その後、ステンレス鋼板を陰極、印刷フィルムを陽極として、200g/Lの水酸化ナトリウム水溶液中、55℃、0.4V で2分間の陽極酸化処理を行い、メッキ層表面を黒色化すれば、電磁波遮蔽材料が得られる。

#### [0044]

【発明の効果】本発明によれば、グラビア印刷法及び無電解メッキ性に優れた樹脂組成物を採用することで、大型の電磁波遮蔽材料を高い生産性をもって製作することが可能となる。そして得られる電磁波遮蔽材料は、大型の陰極線管(CRT)やPDPなどの前面板用途に対して特に有効である。